Ueber die

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf einige Chlorhydrine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Paul Otto

aus Chemnitz.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1888.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Seinem verehrten Lehrer

Herrn

Hofrath Professor Dr. Schmitt

aus Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Im Journal für praktische Chemie, Band 31, Seite 173, hat Jacob Nemirowsky einige Mittheilungen gegeben über die Einwirkung von

Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin.

Diese Arbeit führte auf einige interessante Körper, deren Untersuchung jedoch nicht vollständig beendigt worden war; ich stellte mir daher die Aufgabe, dieselbe zu wiederholen und dann fortzusetzen.

Das Ausgangsmaterial bildete das Glykol $C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH,\end{matrix}$ welches nach der Vorschrift von Zellner und Hüfner[1]) aus Aethylenbromid durch Kochen mit Potaschelösung hergestellt wurde.

Die Reaktion wurde in grossen eisernen Gefässen, circa 12 Liter enthaltend, ausgeführt, da die Menge des Glykols im Vergleiche zu dem angewendeten Flüssigkeitsvolumen sehr gering ist. Ich gab ferner stets einen kleinen Ueberschuss von Potasche zu, weil bei genauem Einhalten der Vorschrift etwas Aethylenbromid unzersetzt zurückblieb.

Aus dem Glykol wurde das Glykolchlorhydrin $C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ nach der Vorschrift von Ladenburg[2]) durch Einleiten von Salzsäure dargestellt. Beim Arbeiten mit

[1]) Journal für pract. Chemie 11, 229.
[2]) Ber. 16, 407.

Chlorschwefel nach Carius[1]) erzielte man auch keine bessere Ausbeute, und das erhaltene Produkt war meist schwefelhaltig.

Das Glykolchlorhydrin wurde mit Chlorkohlenoxyd behandelt. Nemirowsky führte diese Operation in zugeschmolzenen Röhren aus. Ich liess die Reaktion in einem Kölbchen vor sich gehen, das mit Eis gekühlt wurde. Man kann dieses Kölbchen auch mit einem U Rohr, gefüllt mit concentrirter Schwefelsäure, verbinden, erstens, um die Feuchtigkeit abzuhalten, und zweitens, um den Gang der Operation beobachten zu können. Die Dauer derselben, etwa 24 Stunden, sowie die Ausbeute circa 70 %, war ganz die gleiche, wie bei Nemirowsky, und die durch das häufige Platzen der Röhren eintretenden Verluste waren vermieden.

Man erhielt so den Chloräthylchlorkohlensäureester

$$C_2H_4\begin{matrix}O\,CO\,Cl\\Cl\end{matrix}$$

Die Anilidverbindung dieses Estes, der Chloräthylphenylcarbaminsäureester $C_2H_4\begin{matrix}O\,CO\,N\begin{matrix}H\\H_5\\C_6\end{matrix}\\Cl\end{matrix}$ entsteht beim Zusammenbringen mit der entsprechenden Menge Anilin unter Wasser.

Behandelt man letztere Verbindung mit Kalilauge von der Concentration 1 : 2, so spaltet sich Salzsäure ab. Auf die Ausführung dieser Reaktion wird noch weiter unten zurückgekommen werden. Die Abspaltung der Salzsäure kann auf zweierlei Weise stattfinden.

Es kann entstehen

$$\text{I.}\ \begin{matrix}CH_2\,OCO\,NC_6H_5\\CH_2\text{———}\diagdown\end{matrix}\quad \text{oder II.}\ \begin{matrix}C\\\|\\C\end{matrix}\begin{matrix}H\\H_2\end{matrix}\,OCO\,N\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}$$

Die 1. Verbindung will ich kurz als Aethylenverbindung, die 2. als Vinylverbindung bezeichnen.

---

[1]) Ann. 124, 257.

Nemirowsky nimmt an, dass sich die Aethylenverbindung bildet, ohne dafür aber irgend einen Grund anzugeben.

Von vorn herein ist die Bildung der Vinylverbindung ebenso wahrscheinlich, da ja die Abspaltung von Salzsäure unter Eintritt der doppelten Bindung bei den Choräthylenverbindungen sehr häufig ist.

Ist die Vinylconstitution die richtige, so muss, da sich am Stickstoff noch ein vertretbarer Wasserstoff befindet, eine Methylirung oder Acethylirung möglich sein. Ferner müsste sich, da ja doppelte Bindung vorhanden, Brom oder Bromwasserstoff leicht hinzuaddiren. Alle diese angedeuteten Versuche wurden ausgeführt, aber das Resultat war immer ein negatives. Das erhaltene Produkt erwies sich stets identisch mit der angewendeten Substanz. Dies spricht entschieden für die Aethylenconstitution. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit derselben ist der folgende.

Schliesst man die fragliche Verbindung mit concentrirter Salzsäure in Röhren ein und erhitzt, so spaltet sich CO_2 ab, und es entsteht salzsaures Chloräthylanilin $HCl\,N\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_6H_5\\H\end{matrix}$. Die CH_2 Gruppe bleibt also hier am Stickstoff

I. $\begin{matrix}CH_2\,OCO\,N\\CH_2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!C_6H_5 + 2\,HCl = \begin{matrix}CH_2\,Cl\,HCl\\CH_2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!-C_6H_5 + CO_2$

Behandelt man aber den Chloräthylphenylcarbaminsäureester $\begin{matrix}CH_2\,OCO\,N\,C_6H_5\\CH_2\,Cl\end{matrix}$, in dem ja zwischen der Aethylengruppe und dem Stickstoff keine Bindung vorhanden, analog, so erhält man Dichloräthylen und salzsaures Anilin.

II. $\begin{matrix}CH_2\,OCO\,N\,C_6H_5\\CH_2\,Cl\qquad\;\;H\end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix}CH_2\,Cl\\CH_2\,Cl\end{matrix} + H\text{-}N\begin{matrix}C_6H_5\\H\\HCl\end{matrix} + CO_2$

Diese Reaktion spricht entschieden dafür, dass schon in der Anfangsverbindung eine Bindung zwischen dem Stickstoff und der CH_2 Gruppe vorhanden sein muss, oder mit anderen Worten, dass die Constitution I. die richtige ist.

Bei der Vinylconstitution müsste der Vorgang analog der zweiten Gleichung vor sich gehen, also:

$$\begin{matrix} C\,H\,OCO\,N \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix} C\,H\,Cl \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \\ N\,'HCl \end{matrix} \begin{matrix} C_6 \\ H \\ H_5 \end{matrix} + CO_2$$

Zu $\begin{matrix} CH\,Cl \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$ würde sich natürlich ein Molekül Salzsäure hinzulagern und die doppelte Kettung lösen.

Einen ferneren Beweis für die Richtigkeit der Aethylenconstion bildet eine Entstehungsweise der Verbindung, die aber erst weiter unten besprochen werden kann.

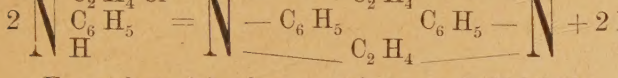
Löste man das salzsaure Chloräthylanilin, dessen Entstehung soeben erwähnt wurde, in Wasser und fügt Natronlauge zu, so schied sich ein Oel ab, jedenfalls die freie Base. Dieselbe war mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Destillat wurde mit Aether extrahirt und letzterer sodann abdestillirt. Nachdem der Aether übergegangen, rectificirte man den Rückstand, es entwickelte sich dabei Salzsäure: sonst ging aber bis gegen 250° nichts über. Der Inhalt des Kolbens war aber vollständig erstarrt. Derselbe löste sich in Alkohol, und erhielt man bei Anwendung dieses Lösungsmittels beim Erkalten glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 154°. Der Körper verhielt sich im übrigen wie eine Base. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid erhielt man das gut krystallisirende Platindoppelsalz. Eine Platinbestimmung ergab

$$Pt = 30{,}1\ \%.$$

Dieser Werth, sowie die sonstigen Eigenschaften sprechen für die Verbindung $\left(N\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right)_2$, das Diäthylen-

diphenyldiamin, das zuerst von Hofmann dargestellt wurde[1]).

Die Bildung der Verbindung wird erläutert durch die Gleichung:

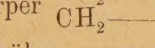


Es spaltet sich also zunächst aus 2 Molekülen 2H Cl ab, und die Reste lagern sich dann zusammen. Das salzsaure Salz, welches eigentlich entstehen müsste, kann sich nicht bilden, da es sich beim Erhitzen zersetzt.

Das Chloräthylanilin scheint also frei nicht beständig zu sein, denn auch beim Stehenlassen, ohne zu erhitzen, ging es in das salzsaure Salz der Hofmann'schen Base über.

Oxäthylanilin.

Wie schon oben kurz erwähnt, spaltet sich beim Behandeln des Chloräthylphenylcarbaminsäureesters mit Kalilauge von der Concentration 1 : 2 Salzsäure ab. Man verfuhr dabei wie folgt:

Der Ester wurde in einem Kölbchen, mit Rückflusskühler versehen, zunächst geschmolzen und dann bis zum Siedepunkt erhitzt. Hierauf gab man die Kalilauge von der bestimmten Concentration zu und kochte einmal auf. Es schied sich dann über der Kalilauge ein braunes Oel ab, das aber beim Erkalten erstarrte, und man erhielt auf diese Weise den Körper  , über dessen Constitution schon früher gesprochen wurde, und den ich kurz als Anhydridverbindung bezeichnen will.

Da in der Arbeit von Nemirowsky eine bestimmte Angabe über die Concentration der anzuwendenden Kalilauge nicht zu finden war, so kochte ich zunächst mit

[1]) Jahresberichte 1858, 353. 1859, 388.

höchst concentrirter Kalilauge und bemerkte, dass dann der Prozess ganz anders verlief. Beim Erkalten erstarrte diesmal die braune Oelschicht nicht, nur aus der alkalischen Flüssigkeit schieden sich Krystalle ab, die sich bei der Untersuchung als Chlorkalium und kohlensaures Kali erwiesen. Ich verdünnte das Reaktionsproduct mit Wasser und schüttelte mit Aether aus; die Oelschicht war löslich im Aether, während bei Anwendung von Kalilauge, Concentration 1 : 2, dies nicht der Fall war. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Aether verjagt, und der Rückstand fractionirt destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 270°, und die Hauptmasse des Oels ging zwischen 280° bis 285° über. Dann stieg die Temperatur bis über 300°, die Destillation wurde nun unterbrochen, und beim Erkalten erstarrte der Inhalt des Fractionskölbchens zu einer krystallinischen Masse.

A. Untersuchung des Destillats.

Das Destillat war ein farbloses, wasserhelles Oel, das sich aber an der Luft gelb bis braun färbte.

Aus 20 gr Anilidverbindung wurden im Durchschnitt erhalten 7 gr Oel.

Die Analyse des Oels ergab folgende Zahlen:

	I	II	III
C	69,8 %	69,8 %	—
H	8,1 %	8,9 %	—
N	—	—	10,3 %

Da Chlor nicht vorhanden war, so berechnet sich hieraus die Formel $C_8H_{11}NO$ oder $C_8H_{12}NO$, und nach der Entstehungsweise konnte man vermuthen die Verbindung

$$N\begin{cases} C_2H_4OH \\ C_6H_5 \\ H \end{cases} = C_8H_{11}NO.$$

Es berechnen sich für diese Formel die Werthe:

C = 70,07 %
H = 8,0 %
N = 10,2 %

Das entstandene Oxäthylanilin wurde zuerst dargestellt von Demole[1]) aus Aethylenoxyd und Anilin; ferner beobachtete es Ladenburg[2]) beim Erhitzen von Aethoxylparaamidobenzoesäure.

Es fragt sich nun, ob das entstandene Oel wirklich identisch war mit dem Oxäthylanilin. Die Eigenschaften des Oels sind die folgenden: Das Oel zeigte basischen Charakter. Es gelang mir jedoch nicht, krystallisirende Salze darzustellen; selbst als ich das trockene Oel in Benzol löste und trockenes Salzsäuregas einleitete, schied sich nur eine schmierige Masse ab, ganz wie beim Oxäthylanilin, womit ja auch der Siedepunkt übereinstimmte.

Das Platindoppelsalz war in wässeriger Lösung nicht beständig.

Löste man das salzsaure Salz in Wasser, säuerte mit Salzsäure an, und fügte in der Kälte salpetrigsaures Kali zu, so erhielt man Abscheidung eines gelben Oels, löslich in Aether. Diese Reaktion spricht für eine secundäre Base, denn bei den tertiären Basen entsteht ja bekanntlich bei der analogen Behandlung die salzsaure Nitrosoverbindung, die in Aether unlöslich ist.

Um einen weiteren Nachweis der Identität der beiden Basen zu liefern, wurde das erhaltene Oel in Jodmethyl gelöst, und diese Lösung 24 Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit hatten sich im Innern der Röhre grosse büschelförmige Krystalle gebildet, unlöslich in Aether, Jodmethyl etc., löslich aber in Wasser. Man wusch dieselben zunächst mit Aether aus und krystallisirte dann aus Wasser um.

Eine Analyse der Krystalle ergab

Berechnet für $\begin{matrix} C_2H_4OH \\ C_6H_5 \\ CH_3 \\ HJ \end{matrix}$ N $\begin{matrix} J = 45{,}3\ \% \\ J = 45{,}2\ \% \end{matrix}$

[1]) Ann. 173, 127.
[2]) Ber. 6, 131.

Die wässerige Lösung des Salzes gab mit Natronlauge Abscheidung der freien Base. Dies spricht wiederum für den secundären Charakter der angewendeten Base, denn bei einer tertiären Base hätte man durch die Behandlung mit Jodmethyl eine Ammoniumverbindung erhalten müssen, und diese wird durch Kalilauge nicht zerlegt.

Die freie methylirte Base ist von Laun[1]) durch Behandeln von Glykolchlorhydrin mit Methylanilin dargestellt worden und Methylphenyläthylalkin benannt worden.

Aus allem Gesagten geht hervor, dass das bei Anwendung von höchst concentrirter Kalilauge aus dem Chloräthylphenylcarbaminsäureester entstandene Oel identisch ist mit dem Oxäthylanilin.

Der Prozess verläuft also nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2\,OCO\,N\,C_6H_5 \\ CH_2\,Cl \qquad\quad H \end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix} CH_2\,OH\,HN\quad C_6H_5 \\ CH_2 - \quad\quad \end{matrix} + KCl + K_2CO_3 + H_2O$$

B. Untersuchung des Destillationsrückstandes.

Der Destillationsrückstand zeigte ebenfalls basische Eigenschaften. Die Salze krystallisirten hier aber sehr gut.

Die freie Base liess sich aus Alkohol umkrystallisiren und man erhielt dann Nadeln vom Schmelzpunkt 154 °.

Die Analyse der Nadeln ergab folgende Zahlen:

C = 80,5 %
H = 8,1 %
N = 11,8 %
100,4 %

Aus dieser Zusammensetzung berechnet sich die Formel

$$C_8H_9N = N\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

[1]) Ber. 17, 676.

Es wurde nun noch das schwer lösliche Platindoppelsalz hergestellt und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Pt =	30,1 %	30,0 %

Alle Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse etc.), sowie die Analysen stimmen mit dem schon erwähnten von Hofmann dargestellten Diäthylendiphenyldiamin überein [1]).

Die Entstehung dieser Verbindung wird erläutert durch die Gleichung:

$$2\,N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\H\end{matrix} = \left(N\begin{matrix}C_2H_4\\C_6H_5\end{matrix}\right)_2 + 2H_2O$$

Diese Wasserabspaltung scheint überhaupt leicht bei derartigen Reaktionen vor sich zu gehen; so beobachtete Demole eine ganz ähnliche Wasserabspaltung bei dem Oxäthyltoluidin.

Auf einige andere analoge Abspaltungen werde ich später bei den betreffenden Reaktionen zurückkommen.

Darstellung von Oxäthylanilin aus Glykolchlorhydrin und Anilin.

Das Oxäthylanilin besitzt insofern Interesse, als es zugleich Alkohol und Amin ist. Ich beabsichtigte daher, die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf dasselbe zu studiren.

Die zu diesem Zwecke nöthigen grösseren Mengen von Oxäthylanilin stellte ich mir durch Behandeln von Glykolchlorhydrin mit Anilin her.

Würtz [2]) hat zwar bei dieser Reaktion kein einheitliches Produkt erhalten können, doch rührt dies jedenfalls daher, dass er zu lange und zu hoch erhitzt hat.

---

[1]) Jahresberichte 1858, 353. 1859, 388.

[2]) Ber. 6, 130.

Bei den analogen Reaktionen von Laun[1]) liegt die Sache insofern einfacher, als bei Anwendung von alkylirten Anilinen eine Wasserabspaltung nicht zu befürchten, besondere Vorsichtsmassregeln also auch nicht anzuwenden sind.

11 gr Glykolchlorhydrin wurden mit 13 gr Anilin 4 Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine dickflüssige Masse, zum grössten Theil löslich in Wasser. Man filtrirte ab und gab zum Filtrat Natronlauge. Es schied sich ein Oel ab, das in Aether gelöst wurde. Nach Verjagen des Aethers wurde der Rückstand fraktionirt destillirt. Bei 180° ging Anilin über, dann stieg die Temperatur rasch und die Hauptmasse des Oels ging bei 285° über, wahrscheinlich also Oxäthylanilin. Zum Schluss stieg das Thermometer wiederum rasch, und beim Erkalten war auch hier der Inhalt des Kölbchens erstarrt.

Das in H_2O unlösliche Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt Nadeln vom Schmelzpunkt 153° und mit allen Eigenschaften der Hofmann'schen Base. Eine Platinbestimmung ergab 29.3 % anstatt 30 % Pt.

Die Bildung der Hofmann'schen Base in bedeutenden Quantitäten wurde vermieden bei folgendem Verfahren; gleichzeitig wurde dabei die Ausbeute an Oxäthylanilin vergrössert. 10 gr Glykolchlorhydrin wurden mit 22 gr frisch destillirten Anilins über der offenen Flamme in einem Kolben, mit Rückflusskühler versehen, so lange zum Sieden erhitzt, bis die herunterfallenden Tropfen starke Dampfentwickelung bewirkten. Dies geschah nach ungefähr 10 Minuten. Beim Erkalten erstarrte dann der ganze Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse. Löste man nun in Wasser, so schied sich ein Oel ab. Dasselbe wurde in Aether gelöst (Lösung A), die Wasserlösung wurde dann mit Natronlauge gefällt; es schied sich

[1]) Ber. 17, 676.

wiederum ein Oel ab, das ebenfalls in Aether gelöst wurde (Lösung B).

Aus beiden Lösungen wurde nun der Aether verjagt und der Rückstand fraktionirt destillirt. Lösung A enthielt mehr Oxäthen wie Anilin: z. B. 16 gr Oxäthen und 9 gr Anilin.

Lösung B enthält mehr Anilin, z. B. 19 gr Anilin und 12 gr Oxäthen.

Man kann die Darstellungsweise natürlich dadurch vereinfachen, dass man das Reaktionsprodukt in Wasser löst, Natronlauge zugiebt und dann mit Aether ausschüttelt. Doch ist dies nicht viel zweckmässiger, da man durch das erst angegebene Verfahren gleichzeitig schon eine theilweise Trennung von Oxäthen und Anilin bewirkte. Die Ausbeute betrug circa 70 % der theoretischen. Wie aus den oben angegebenen Zahlen ersichtlich, verläuft der Prozess nicht ganz nach der Gleichung

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N\,HCl,$$

sondern es bildet sich ein Gemenge von Oxäthen, salzsaurem Oxäthen, Anilin und salzsaurem Anilin.

Das nach der angegebenen Methode dargestellte Oxäthylanilin stimmte in allen Eigenschaften vollständig mit dem aus dem Chloräthylphenylcarbaminsäureester mit Kalilauge erhaltenen überein.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Oxäthenanilin.

4 gr Oxäthenanilin wurden mit einem Ueberschuss von flüssigem Chlorkohlenoxyd in einer Röhre eingeschlossen und 5 Stunden stehen gelassen. Beim Oeffnen der Röhre wurde ein ziemlich starker Druck beobachtet. Der Inhalt der Röhre bildete nach Verjagen des Phosgens eine braune Flüssigkeit, die aber beim Herausgiessen zu einem Krystallbrei erstarrte, aus welchem beständig Salzsäure abhauchte. Man

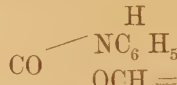
krystallisirte nun aus Alkohol um und erhielt rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 122°, leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Wasser sowie in Aether.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet auf $N\begin{matrix}C_2H_4O\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CO$ H = 6,1 % C = 65,9 %

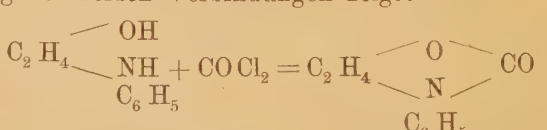
H = 5,4 % C = 66,2 %

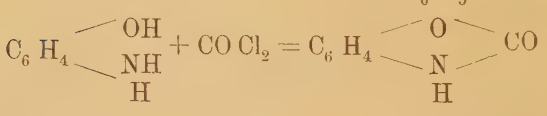
Man sieht also, die Analyse stimmt auf den Körper $N\begin{matrix}C_2H_4O\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CO$. Dieser ist aber identisch mit der Verbindung, welche aus dem Chloräthylphenylcarbaminsäureester durch Kochen mit Kalilauge (Concentration 1 : 2) erhalten wurde. Diese Entstehungsweise der Verbindung ist aber gleichzeitig ein neuer und strikter Beweis für die Constitution derselben, da hier an die Formel



nicht gedacht werden kann (siehe oben).

Der Amidoalkohol verhält sich gegen Chlorkohlenoxyd ganz analog wie das Orthoamidophenol, wie die Zusammenstellung der beiden Verbindungen zeigt:





Georg Bender[1]) hat den letzten Körper näher untersucht und unter anderen auch eine Phenylhydrazinverbindung hergestellt. Ich versuchte ebenfalls, eine solche Verbindung zu erhalten, indem ich nach der Bender'schen

[1]) Ber. 19, 2269.

Vorschrift den Körper einige Zeit mit Phenylhydrazin kochte; derselbe löste sich in der Wärme, fiel aber beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus.

Das Ziel meiner ferneren Untersuchungen war nun zunächst zu erproben, ob das Chlorkohlenoxyd unter allen Umständen dasselbe Produkt liefert, oder ob vielleicht erst Zwischenglieder auftreten, wie z. B. die Verbindung:

$$N\begin{matrix} C_2\,H_4\,OCO\,Cl \\ C_6\,H_5 \\ H \end{matrix}$$

Eine wässerige Lösung von salzsaurem Oxäthylanilin wurde in der Kälte mit gasförmigem Chlorkohlenoxyd behandelt. Die Reaktion ging hier sehr langsam vor sich. Der grösste Theil des eingeleiteten Phosgens ging unverändert wieder fort. Am Boden schied sich eine feste Verbindung aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 122°, sowie alle übrigen Eigenschaften der ersten Chlorkohlenoxydverbindung zeigte.

Es wurde nun freies Oxythälanilin in Aether gelöst und in die gut abgekühlte Lösung Chlorkohlenoxyd eingeleitet. Die Reaktion verlief hier ziemlich heftig. Es trat eine Trübung ein, die jedoch nach einiger Zeit verschwand, wodurch gleichzeitig das Ende der Reaktion angezeigt wurde. Am Boden hatte sich eine gelbgefärbte schmierige Masse abgeschieden. Die ätherische Lösung wurde abgegossen. Sie war im Anfang farblos, färbte sich aber an der Luft roth. Nach dem Verjagen des Aethers blieb eine rothe, stechend riechende Flüssigkeit zurück, die beständig Salzsäure entwickelte. Bei der Destillation entwickelte sich stromweise Salzsäure und gleichzeitig erstarrte die ganze Masse. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 122° mit allen Eigenschaften der ersten Chlorkohlenoxydverbindung. Auch beim Stehenlassen erstarrt dieselbe nach kurzer Zeit und verwandelt sich in denselben Körper.

Die aus der ätherischen Lösung durch Phosgen abgeschiedene gelbe, schmierige Masse war zum grössten Theil leicht löslich in kaltem Wasser, vollständig jedoch in heissem Wasser. Beim Erkalten krystallisirten dann rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 122° aus, identisch mit der schon oft erwähnten Verbindung. Gab man zu der kalten wässerigen Lösung Natronlauge, so fiel ein in Aether lösliches Oel aus. Der Siedepunkt desselben 285°, sowie seine übrigen Eigenschaften stimmten überein mit denen des Oxäthylanilins.

Beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die ätherische Lösung von Oxäthylanilin entsteht also neben $H\,Cl\,N\begin{matrix}C_2\,H_4\,OH\\C_6\,H_5\\H\end{matrix}$, salzsauren Oxäthylanilin, wahrscheinlich die Verbindung $N\begin{matrix}C_2\,H_4\,OCO\,Cl\\C_6\,H_5\\H\end{matrix}$, die aber ihrerseits unter Salzsäureabspaltung zerfällt

$$N\begin{matrix}C_2\,H_4\,OCO\,Cl\\C_6\,H_5\\H\end{matrix} = N\begin{matrix}C_2\,H_4\,OCO\\C_6\,H_5\end{matrix}\!\!\rightarrow + H\,Cl$$

Eine Isolirung sowie Analyse des Chlorkohlensäureesters war aber wegen der Unbeständigkeit der Verbindung nicht möglich. Ich versuchte daher ein Derivat derselben darzustellen, das beständiger und daher leichter zu untersuchen war.

Die oben erwähnte rothe Flüssigkeit wurde sofort nach dem Verjagen des Aethers und des Chlorkohlenoxyds mit einer alkolischen Lösung von Phenolnatrium behandelt. Es schieden sich Krystalle ab, die sich als Chlornatrium erwiesen. Man filtrirte ab und gab dann Wasser zu. Das sich ausscheidende röthliche Oel wurde in Aether gelöst. Nach dem Verjagen des Aethers blieb eine braunrothe Flüssigkeit zurück. Beim Erhitzen destillirte Phenol ab und zurückblieb eine feste Masse, unlöslich in Aether, löslich aber in Alkohol und daraus in rhombischen Tafeln

vom Schmelzpunkt 122° krystallisirend, mit allen Eigenschaften der Anhydridverbindung. Schon durch Schütteln mit Wasser konnte man aus dem braunrothen Oel das Phenol entfernen und die Anhydridverbindung erhalten.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass sich auch der Phenolester nicht zur genaueren Untersuchung eignete. Dasselbe war der Fall bei der nun noch kurz zu erwähnenden Anilidverbindung.

Behandelte man nämlich die frisch bereitete Chlorkohlenoxydverbindung mit Anilin, so erstarrte nach kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einer krystallisirenden Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt, alle Eigenschaften der Anhydridverbindung zeigte.

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten noch geringe Mengen von Krystallen erhalten werden, die sich dadurch von der Anhydridverbindung unterschieden, dass sie chlorhaltig waren und in heissem Wasser nur wenig löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 118°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	I	II	III	IV
H	5,5 %	5,1 %	—	—
C	60,8 %	61,2 %	—	—
N	—	—	9,2 %	—
Cl	—	—	—	12,6 %

welche ungefähr der Verbindung $N\begin{matrix} H \\ C_2H_4 \\ C_6H_5 \\ HCl \end{matrix}OCO\,N\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}$

entsprechen, denn diese verlangt

$$C = 60{,}8\ \%\ H = 5{,}8\ \%\ N = 9{,}5\ \%\ Cl = 12{,}2\ \%.$$

Die Entstehung der Verbindung wird erläutert durch die Gleichung

$$N\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}OCO\,Cl + N\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix} + N\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_6H_5 \\ HCl \\ H \end{matrix}OCO\,N\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Die alkoholische Lösung gab mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber, wodurch auch bewiesen wurde, dass man es wirklich mit einem salzsauren Salz zu thun hatte, denn die Unlöslichkeit in Wasser liess dies nicht vermuthen.

Die freie Base konnte nicht dargestellt werden, da verdünnte Natronlauge nicht einwirkte und concentrirte eine weitergehende Zersetzung bewirkte.

Man erhielt nämlich ein Produkt, das selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich war, und daraus beim Erkalten in Blättchen vom Schmelzpunkt 215° krystallisirte. Bei der Sublimation erhielt man Nadeln, die ebenfalls bei 215° schmolzen. Die übrigen Eigenschaften stimmten überein mit dem Diphenylharnstoff.

Elementaranalyse:	Berechnet	Gefunden
C =	73,5 %	73,4 %
H =	5,7 %	6,1 %
N =	13,1 %	12,6 %

Was nun die Differenz im Schmelzpunkt betrifft, so giebt Schiff[1]) den Schmelzpunkt zu 203° an, absolut reiner Diphenylharnstoff schmilzt allerdings stets bei 235°.

Die Entstehung des Diphenylharnstoffs kann man durch folgende Gleichung erläutern:

$$2\,N\begin{matrix}C_2H_4OCO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\;N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} = N\begin{matrix}C_2H_4OCO\\C_6H_5\end{matrix}\diagdown + CO\left(N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right)_2 + N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\H\end{matrix}$$

Die Reaktion geht natürlich weiter nach der Gleichung

$$N\begin{matrix}C_2H_4OCO\\C_6H_5\end{matrix}\diagdown + 2\,KOH = N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\H\end{matrix} + K_2CO_3$$

Das nebenbei entstehende Oxäthylanilin wurde nachgewiesen.

---

[1]) Ber. 3, 615.

Eine ganz ähnliche Reaktion ist schon früher beobachtet worden und von Wilm und Wischin[1]) beschrieben.

Es zerfällt nämlich der Phenylcarbaminsäureäthylester beim Kochen mit Kalilauge in Diphenylharnstoff, Kohlensäure und Alkohol

$$2\,C_2H_5OCO\,N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} = CO\left(N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right)_2 + C_2H_5OH + K_2CO_3 + KOH$$

Die oben erwähnte complicirte Verbindung kann nun aufgefasst werden als Phenylurethan, in dem ein H durch die Gruppe $N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$ ersetzt ist. Man erhält daher auch nicht Alkohol, sondern Alkohol, in dem ein H durch $N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$ ersetzt ist oder mit anderen Worten Oxäthenanilin $N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\H\end{matrix}$.

Es ist bis jetzt immer angenommen worden, dass die sich zunächst bildende unbeständige Chlorkohlenoxydverbindung die folgende Formel besitze $N\begin{matrix}C_2H_4OCOCl\\C_6H_5\\H\end{matrix}$; ebenso gut kann aber die Verbindung auch die folgende zweite Formel besitzen $N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\COCl\end{matrix}$.

Um einen Aufschluss darüber zu erhalten, welche Formel die richtigere sei, wurde die Methylverbindung des Oxäthylanilins mit Phosgen behandelt.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methyloxäthylanilin.

Die gut abgekühlte ätherische Lösung von Methyloxäthylanilin wurde mit gasförmigem Phosgen behandelt. Die Reaktion verlief ganz wie bei der nicht methylirten

[1]) Ann. 147, 157.

Verbindung. Auch hier schied sich am Boden eine schmierige Masse ab, die aus salzsaurem Methyloxäthylanilin bestand. Beim Verdunsten des Aethers erhielt man ein blaugrünes Oel, das den charakteristischen, stechenden Geruch der Chlorkohlensäureester besass. Dieser Geruch verschwand jedoch nach kurzer Zeit und machte einem angenehmen aromatischen Platz, ähnlich dem Geruch des Chlormethyls. Gleichzeitig schieden sich auch Krystalle aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Schmelzpunkt 122° und sonstige Eigenschaften als identisch mit der so oft erwähnten Anhydridverbindung erwiesen. Die Entstehung der Verbindung wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$N\begin{matrix}C_2H_4OCOCl\\C_6H_5\\CH_3\end{matrix} - N\begin{matrix}C_2H_4OCO\\C_6H_5\end{matrix} - CH_3Cl.$$

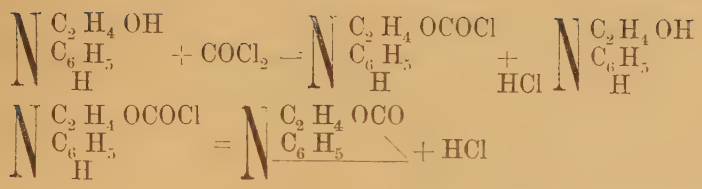
Um das Chlormethyl nachzuweisen, erhitzte man das frisch bereitete Chlorkohlenoxydprodukt im Kohlensäurestrom und fing das Gas über erwärmter Kalilauge auf. Die Kalilauge wurde erwärmt angewendet, um etwa noch vorhandene Spuren von Chlorkohlenoxyd zurückzuhalten. Man erhielt ein farbloses, ätherisch riechendes Gas, das mit grün umsäumter Flamme brannte und überhaupt alle Eigenschaften des Clormethyls zeigte.

Die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds verläuft also jedenfalls nach der Gleichung

$$2\,N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + COCl_2 = N\begin{matrix}C_2H_4OCOCl\\C_6H_5\\CH_3\end{matrix} + HCl\,N\begin{matrix}C_2H_4OH\\C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Der entstandene Chlorkohlensäureester ist jedoch nicht beständig, sondern spaltet Chlormethyl ab und liefert die Anhydridverbindung.

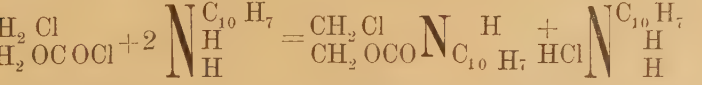
Aus der Aehnlichkeit der Reaktionen, sowie aus dem charakteristischen Geruch des Chlorkohlenoxydproduktes des Oxäthylanilins lässt sich schliessen, dass auch dieser Vorgang nach einer analogen Gleichung verläuft.



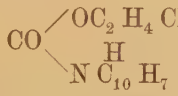
Im Anschluss an die bis jetzt besprochenen Anilidverbindungen sollten nun auch die entsprechenden Derivate von α und β Naphtylamin hergestellt werden.

Einwirkung von Chloräthylchlorkohlensäureester auf α und β Naphtylamin.

Behandelte man den Chloräthylchlorkohlensäureester unter Wasser mit α Naphtylamin und entfernte dann den Ueberschuss des Naphtylamins durch Kochen mit Salzsäure, so erhielt man ein Oel, das aber beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt, und man erhielt auf diese Weise den Chloräthylnaphtylcarbaminsäureester in langen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 100—101 °. Dieselben waren leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Die Bildung des Körpers wird erläutert durch die Gleichung:



Um die Beziehung des Körpers zur Carbaminsäure mehr hervortreten zu lassen, kann man die Formel natürlich auch wie folgt schreiben:



Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	14,23 %	14,16 %

Aus β Naphtylamin erhielt man auf analoge Weise den **Chloräthylβnaphtylcarbaminsäureester** von derselben Zusammensetzung. Derselbe bildete glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 98 °, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	14,23 %	14,34 %

Behandelte man nun die Naphtalidverbindungen mit Kalilauge von der Concentration 1 : 2, so erhielt man die betreffenden Anhydridverbindungen unter Abspaltung von Salzsäure.

Die α **Anhydridverbindung** $\frac{HC_2}{HC_2}OCO\,N\,C_{10}H_7$ bildete Blättchen, unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem. Schmelzpunkt 125 °.

Die β **Anhydridverbindung** bildete Tafeln, unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol. Schmelzpunkt 189 °.

Wendete man nun statt der Kalilauge von der Concentration 1 : 2 gesättigte Kalilauge an, so erhielt man basische Körper, löslich in Aether.

Beim Behandeln der α Naphtalidverbindung erhielt man nach dem Verdunsten des Aethers ein blaues Oel, das im Exsiccator nach einigen Tagen zu Nadeln erstarrte, vom Schmelzpunkt 52 °. Dieselben waren äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether; beim Verdunsten des Lösungsmittels erhielt man jedoch stets nur Oeltropfen, die erst nach einiger Zeit zu Krystallnadeln erstarrten, sich aber gleichzeitig dabei blau färbten.

Sowohl das salzsaure, wie das schwefelsaure Salz waren sehr leicht löslich in Wasser; beim vollständigen Eindampfen ihrer Lösungen zersetzten sich dieselben. Das salzsaure Salz krystallisirte aus Alkohol in Blättchen. Die wässerige Lösung redupirte Silberlösung. Um daher eine Chlorbestimmung auszuführen, musste erst mit Kalk erhitzt werden. Die Base ist das **Oxäthylαnaphtylamin:**

$$N\begin{matrix} C_2\ H_4\ OH \\ C_{10}\ H_7 \\ H \end{matrix}$$

Chlorbestimmung im salzsauren Salz:

	Berechnet	Gefunden
Cl =	15,88 %	15,7 %

Die Entstehungsweise der Verbindung wird erläutert durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2\ Cl \\ CH_2\ OCONC_{10}\ H_7 \end{matrix} \begin{matrix} H \\ \end{matrix} + 3KOH = \begin{matrix} CH_2\ OH \\ CH_2 - \end{matrix} N\begin{matrix} H \\ C_{10}\ H_7 \end{matrix} + KCl + K_2\ CO_3 + H_2\ O$$

Das **Oxäthyl-β-naphtylamin** entsteht auf analoge Weise. Beim Verdunsten des Aethers erhielt man hier sofort Krystallblättchen. Dieselben waren äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 51 °.

Das salzsaure Salz dieser Base war in heissem Wasser leichter löslich wie in kaltem und konnte auf diese Weise aus heissem Wasser beim Erkalten in glänzenden Blättchen erhalten werden. Besonders rein erhielt man das Salz auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol. Die wässerige Lösung des Salzes reducirte Silberlösung nicht. (Unterschied von der α Verbindung.)

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	15,88 %	I 15,8 %, II 16 %.

Analog wie bei der Anilidverbindung wurde nun auch hier versucht die betreffenden Oxäthylbasen direct aus Glykolchlorhydrin mit α resp. β Naphtylamin zu erhalten.

Einwirkung von Glykolchlorhydrin auf α Naphtylamin.

11,2 gr α Naphtylamin wurden mit 3,2 gr Glykolchlorhydrin erhitzt; es trat zunächst vollständige Lösung ein. Nach circa 4 Minuten trübte sich jedoch die Flüssigkeit, und es schieden sich Krystallnadeln ab. Man unter-

brach daher die Operation. Nach dem Erkalten erhielt man einen Krystallbrei; derselbe wurde nun mit Wasser behandelt. Die Krystalle lösten sich, und ungelöst blieb ein braunes Oel (Oel I). Beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Natronlauge schied sich eine feste Base ab, die aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 52° krystallisirte.

Das salzsaure Salz krystallisirte aus Alkohol in Nadeln, ganz wie das salzsaure α Naphtylamin, während das salzsaure Oxathylnaphtylamin in Blättchen krystallisirt.

Chlorbestimmung im salzsauren Salz:

	Berechnet	Gefunden
Cl =	19,7 %	19,4 %

Die feste Base ist also unverändertes α Naphtylamin.

Oel I erstarrte selbst beim längeren Stehen im Exsiccator nicht. Bei der Destillation ging zunächst bei gegen 300° Naphtylamin über, zurück blieb ein braunes Oel, das jedoch vollständig verharzt war, so dass es nicht gelang, daraus krystallisirende Salze herzustellen.

Man sieht also, dass hier die einfachere Darstellungsmethode nicht zum Ziel führte, und zwar besonders deswegen, weil eine Trennung resp. Reinigung durch fractionirte Destillation hier nicht möglich war.

Einwirkung von Glykolchlorhydrin auf β Naphtylamin.

3,2 gr Glykolchlorhydrin wurden mit 11,2 gr β Naphtylamin erhitzt. Auch hier trat zunächst Lösung ein, jedoch entwickelte sich schon nach kurzer Zeit Salzsäure. Nach 5 Minuten wurde das Erhitzen unterbrochen, und der Inhalt des Kolbens erstarrte dann zu einer festen gelblichen Masse. Dieselbe wurde mit Wasser ausgekocht, war jedoch hier nur wenig löslich; die wässerige Lösung wurde dann mit Natronlauge versetzt; man erhielt Abscheidung einer festen Base. Dieselbe zeigte aus Alkohol

umkrystallisirt den Schmelzpunkt 109 ° anstatt 112 °, aber sonst alle Eigenschaften des β Naphtylamins. Bei der Zugabe von Natronlauge zu der wässerigen Lösung trat starker Ammoniakgeruch auf. Die Erklärung dafür soll weiter unten gegeben werden.

Die mit heissem Wasser ausgekochte oben erwähnte gelbe Masse war auch unlöslich in Aether und fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter löslich in Benzol und Eisessig. Die betreffenden Lösungen zeigten starke blaue Fluorescenz. Beim Umkrystalliren aus Benzol resp. Eisessig erhielt man Produkte von sehr verschiedenen Schmelzpunkten. Nach sechsmaligem Umkrystallisiren erhielt man glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170 ° und allen Eigenschaften des β Dinaphylamins $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N$

Die Entstehung des β Dinaphtylamins lässt sich erklären durch die Eigenschaft des β Naphtylamins durch Salzsäure bei höherer Temperatur in Dinaphtylamin und Chlorammonium gespalten zu werden. Es erklärt sich auf diese Weise das Auftreten des oben erwähnten Ammoniakgeruches.

Das β Dinaphtylamin wirkt nun seinerseits wieder auf Glykolchlorhydrin ein, und daher kommt es, dass man beim Behandeln von β Naphtylamin mit Glykolchlorhydrin ein Gemenge von verschiedenen Basen erhält, deren Trennung wegen der annähernd gleichen Löslichkeit sehr schwierig ist. Man sieht also, dass auch bei der Darstellung des Oxäthylβnaphtylamins der umständlichere Weg mit Hülfe des Chloräthylβnaphtylcarbaminsäureesters doch am sichersten zum Ziel führt.

Bis jetzt ist immer nur vom Glykolchlorhydrin die Rede gewesen, es sollten nun auch analoge Reaktionen mit den Monochlorhydrinen, sowie mit den Dichlorhydrinen des Glycerins ausgeführt werden. Zunächst

wurden die Dichlorhydrine untersucht, da dieselben insofern eine grössere Aehnlichkeit als die Monochlorhydrine mit dem Glykolchlorhydrin besitzen, als auch sie nur eine Hydroxylgruppe enthalten

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf α Dichlorhydrin.

Das α Dichlorhydrin wurde zum Theil nach der Vorschrift von Claus[1]) aus Glycerin und Chlorschwefel gewonnen, zum Theil durch Rectificirung von käuflichem α Dichlorhydrin. Im zweiten Fall erhielt ich aus 100 gr käuflichem Produkt circa 50 gr vom Siedepunkt 175—177°.

Das α Dichlorhydrin wurde nun zunächst in der Kälte in einem Kölbchen mit flüssigem Chlorkohlenoxyd behandelt. Es fand hier jedoch auch bei längerem Stehen keine bemerkbare Einwirkung statt. Dieselbe trat erst ein, als ich α Dichlorhydrin mit Chlorkohlenoxyd auf circa 170° in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Nach 24 Stunden bildete der Röhreninhalt eine homogene, etwas braun gefärbte Flüssigkeit, während α Dichlorhydrin und Phosgen sich nicht mischen. Der Ueberschuss des Chlorkohlenoxyds wurde nun aus dem Röhreninhalte verjagt, und dann der letztere fraktionirt destillirt. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, die bei 185°—187° siedete und den stechenden Geruch der Chlorkohlensäureester zeigte.

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl	55,6 %	55,4 %.

Die Verbindung ist also **Dichlorisopropylchlorkohlensäureester.** Die Entstehung desselben wird erläutert durch die Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH\,OH \\ CH_2\,Cl \end{array} + CO\,Cl_2 = \begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH\,OCO\,Cl \\ CH_2\,Cl \end{array} + H\,Cl.$$

Es wurden nun auch von diesem Chlorkohlensäureester die betreffenden Anilid- sowie α resp. β Naphtalid-

[1]) Ann. 168, 143.

verbindungen hergestellt, indem man den Ester unter Wasser mit Anilin, sowie α resp. β Naphtylamin zusammenbrachte und den Ueberschuss der betreffenden Basen durch Kochen mit Salzsäure entfernte. Man erhielt dabei Oele, die aber beim Erkalten der Lösungen zu festen Massen erstarrten. Dieselben wurden dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindungen sind leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Ausser den Anilid- und Naphtalidverbindungen wurde auch auf analoge Weise die Ammoniakverbindung dargestellt. **Dichlorisopropylcarbaminsäureester**

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH\,OCO\,N\,H_2 \\ CH_2\,Cl \end{array}$$

Grosse, anscheinend rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 80°.

Dichlorisopropylphenylcarbaminsäureester

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH\,OCO\,N\,C_6\,H\,H_5 \\ CH_2\,Cl \end{array}$$

Grosse anscheinend rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 73°.

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	28,7 %	28,9 %.

Dichlorisopropylαnaphtylcarbaminsäureester

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ CH\,OCO\,N\,\overset{H}{C_{10}\,H_7} \\ CH_2\,Cl \end{array}$$

Glänzende weisse Nadeln. Schmelzpunkt 115°.

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	23,8 %	23,7 %.

Dichlorisopropylβnaphtylcarbaminsäureester.
Blättchen. Schmelzpunkt 101°.

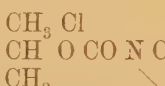
Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	23,8 %	24,1 %.

Behandelte man die betreffenden Anilid- resp. Naphtalidprodukte mit Kalilauge von der Concentration

1 : 2, so spaltete sich Salzsäure ab und man erhielt die betreffenden Anhydridverbindungen.

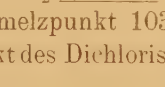
Dieselben liessen sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren und waren unlöslich in Aether (Unterschied von den Anilid resp. Naphtalidverbindungen). Die sonstigen äusseren Eigenschaften der betreffenden Anhydridverbindungen mögen hier kurz angeführt werden.

Das Spaltungsprodukt des Dichlorisopropylphenylcarbaminsäureester



Lange Nadeln. Schmelzpunkt 103°.

Spaltungsprodukt des Dichlorisopropylnaphtylcarbaminsäureester



Blättchen. Schmelzpunkt: 118°.

Spaltungsprodukt des Dichlorisopropyl[2]naphtylcarbaminsäureesters.

Nadeln. Schmelzpunkt: 107°.

Erhitzte man die Anilidverbindung anstatt mit Kalilauge von der Concentration 1 : 2 mit gesättigter Kalilauge, so trat zunächst eine sehr heftige Reaktion ein, und nach Beendigung derselben hatte sich über der Flüssigkeit eine harzartige Masse abgeschieden. Dieselbe war unlöslich in Aether, zum grössten Theil aber löslich in Säuren. Die salzsaure Lösung wurde durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, und man erhielt so eine schwachgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich bei Zugabe von Natronlauge ein gelblich weisser Niederschlag abschied. Derselbe war jedoch noch stark verharzt. Er war unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol; beim Erkalten erhielt man jedoch immer wieder ein harzartiges Produkt abgeschieden. Leicht löslich war der Niederschlag in Säuren; beim Eindampfen

der betreffenden Lösungen trat jedoch Zersetzung und Verharzung ein.

Mit Platinchlorid entstand in der salzsauren Lösung ein Niederschlag, der jedoch schon in der Kälte reducirt wurde.

Mit Wasserdämpfen war die basische Verbindung nicht flüchtig, konnte also auch auf diese Weise nicht gereinigt werden. Beim Erhitzen verkohlte die Verbindung ohne zu schmelzen.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf β Dichlorhydrin.

Das β Dichlorhydrin wurde nach der Vorschrift von Tollens[1]) durch Sättigen von trockenem Altylalkohol mit Chlor gewonnen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt hatte nach der Reinigung einen Siedepunkt von 182—183°.

β Dichlorhydrin wurde in einem in Eiswasser stehenden Kölbchen mit einem kleinen Ueberschuss von flüssigem Phosgen zusammengebracht. Schon nach kurzer Zeit begann die Reaktion, wie man an der lebhaften Salzsäureentwickelung beobachten konnte. Nach circa 6 Stunden war die Reaktion beendigt. Es wurde nun zunächst der Ueberschuss des Chlorkohlenoxyds verjagt und dann das zurückbleibende Oel fraktionirt. Man erhielt auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit mit dem bekannten Geruch der Chlorkohlensäureester, die bei 185—187° siedete. Dieser β **Dichlorpropylchlorkohlensäureester** entsteht nach folgender Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ CH\,Cl \\ CH_2\,Cl \end{array} + CO\,Cl_2 = \begin{array}{l} CH_2\,OCOCl \\ CH\,Cl \\ CH_2\,Cl \end{array} + HCl$$

[1]) Ann. 156, 164.

Auch hier wurden nun wieder auf die schon oben erwähnte Weise die Ammoniak-, Anilid- und α und β Naphtalidprodukte dargestellt.

α β **Dichlorpropylcarbaminsäureester** $\begin{matrix} CH_2\ OCO\ N\ H_2 \\ CH\ \ Cl \\ CH_2\ Cl \end{matrix}$

Grosse rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 75°.

α β **Dichlorpropylphenylcarbaminsäureester**

$$\begin{matrix} CH_2\ OCO\ N \\ CH\ \ Cl \\ CH_2\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} H \\ C_6\ H_5 \end{matrix}$$

Prismen aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 73°—74°.

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	28,7 %	29,1 %

α β **Dichlorpropylαnaphtylcarbaminsäureester**

$$\begin{matrix} CH_2\ OCO\ N \\ CH\ \ Cl \\ CH_2\ Cl \end{matrix} \begin{matrix} C_{10}\ H_7 \\ H \end{matrix}$$

Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 93°.

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	23,9 %	23,8 %

α β **Dichlorpropylβnaphtylcarbaminsäureester.**

Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 99°.

Chlorbestimmung:	Berechnet	Gefunden
Cl =	23,8 %	23,8 %

Bei der Behandlung der Naphtalid- resp. Anilidprodukte mit Kalilauge von der Concentration 1 : 2 trat hier merkwürdigerweise keine Reaktion ein. Man erhielt in Aether leicht lösliche Produkte, die, aus Alkohol umkrystallisirt, denselben Schmelzpunkt, sowie alle übrigen Eigenschaften der angewendeten Anilid- resp. Naphtalidverbindungen zeigten.

Bei Anwendung von concentrirter Kalilauge erhält man basische Harze, deren Untersuchung zu keinem

Resultate führte, ganz wie bei den analogen Verbindungen des α Dichlorhydrins.

Was die Einwirkung des Anilins auf Dichlorhydrine betrifft, so ist die Reaktion mit dem α Dichlorhydrin schon von Schiff[1]) und von Claus[2]) ausgeführt worden. Schiff ist es nicht gelungen, ein krystallisirendes Produkt zu erhalten; er erhielt ein Gemenge von Basen, dessen Hauptbestandtheil die Verbindung $C_{15} H_{16} N_2$ war. Claus hat ein krystallisirendes Produkt bekommen, und zwar $C_{15} H_{18} N_2 O$, d. h. die Verbindung $\begin{matrix} CH_2 NC_6 H H_5 \\ CH \quad OH \\ CH_2 N C_6 H H_5. \end{matrix}$

Die Salze dieser Verbindung zersetzen sich jedoch sehr leicht unter Abscheidung schmieriger Produkte.

Die Einwirkung von β Dichlorhydrin auf Anilin gab leider nur wenig befriedigende Resultate. Man erhielt harzartige basische Körper, deren Salze ebenfalls nicht rein erhalten werden konnten.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf α Monochlorhydrin.

Von den Monochlorhydrinen des Glycerins ist von mir nur die α Verbindung mit Chlorkohlenoxyd behandelt worden, da die für die Gewinnung des β Monochlorhydrins angegebenen Methoden zu geringe Ausbeute geben.

Das α Monochlorhydrin $\begin{matrix} CH_2 \quad Cl \\ CH \quad OH \\ CH_2 \quad OH \end{matrix}$ wurde nach der Vorschrift von Hanriot[3]) durch Sättigen von Glycerin mit trockenem Salzsäuregas und nachherigem Erhitzen im Wasserbade hergestellt.

[1]) Ann. 177, 227.
[2]) Ber. 8, 243.
[3]) Ann. d. Chem. [5] 17, 62.

Man erhielt auf diese Weise ein Monochlorhydrin, das bei 40 mm Druck bei circa 150° siedete.

Das Monochlorhydrin wurde in einem Kölbchen auf 0° abgekühlt und sodann das flüssige Chlorkohlenoxyd zugegossen; das schwere Phosgen sank zu Boden, ohne dass im Anfang eine bemerkbare Reaktion stattfand. Nach circa 2 Stunden hatten sich die Flüssigkeiten gemischt und es entwickelte sich lebhaft Salzsäure. Man liess ungefähr 48 Stunden bei 0° stehen, verjagte dann den Ueberschuss des Phosgens, löste in Aether, schüttelte denselben mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, um die Salzsäure zu entfernen, und trocknete schliesslich über Chlorcalcium. Nach dem Verjagen des Aethers wurde der Rückstand fraktionirt destillirt. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, die fast unzersetzt bei 255° — 260° siedete.

Eine Chlorbestimmung ergab:

$$Cl = 27{,}1\ \% \quad 27{,}3\ \%$$

Berechnet für $\begin{matrix} CH_2 \\ CH\ O \\ CH_2\ O \end{matrix} > CO\ Cl = 26{,}1\ \%$.

Diese Differenz erklärt sich vielleicht dadurch, dass eine geringe Menge von α Monochlorhydrin, die sich durch fraktionirte Destillation nicht entfernen lässt, dem Ester beigemengt war. Die Entstehung dee Esters würde sich nach folgender Gleichung erklären:

$$\begin{matrix} CH_2\ Cl \\ CH\ \ OH \\ CH\ \ OH \end{matrix} + CO\ Cl_2 = \begin{matrix} CH_2\ Cl \\ CH\ \ O \\ CH_2\ O \end{matrix} > CO \ - 2H\,Cl$$

Es wurde auch der Versuch gemacht, den neutralen Kohlensäureester durch Behandeln mit Ammoniak in den betreffenden Carbaminsäureester überzuführen, in der Hoffnung, dass man den letzteren eventuell hätte durch Krystallisation reinigen können. Doch auch diese Hoffnung erwies sich als trügerisch.

Behandelte man nach der Vorschrift von Cahours[1]) den Ester mit wässerigem Ammoniak, so löste sich derselbe nach Verlauf von etwa einer Stunde in demselben auf. Man verjagte nun im Vacuum die Flüssigkeit und erhielt Krystalle, die sich bei der Untersuchung als Chlorammonium erwiesen und nebenbei einen harzartigen basischen Körper. Die Reaktion war also keineswegs eine glatte und konnte daher zur Reinigung des Esters nicht verwendet werden.

Einwirkung von α Monochlorhydrin auf Anilin.

Die Einwirkung von Anilin auf α Monochlorhydrin war insofern von gewissem Interesse, als man ja hier, wenn die Reaktion normal verläuft, einen Anilidoglykol, in diesem Fall z. B. $N\begin{matrix}CH_2\,CH\,OH\,CH_2\,OH\\C_6H_5\\H\end{matrix}$ erhalten konnte.

Ein Anilidoglykol ist bis jetzt noch nicht bekannt, nur ein Dianilidobutylenglykol ist von Przybytek[2]) aus Erythritanhydrid und Anilin hergestellt worden.

1 Theil Monochlorhydrin wurde mit 2 Theilen Anilin ungefähr 5 Minuten lang zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Inhalt des Kölbchens zu einer festen Masse, die von Krystallnadeln durchsetzt war, herrührend von salzsaurem Anilin. Man nahm nun mit Wasser auf. Ungelöst blieb ein harzartiges Oel (Oel A). Beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Natronlauge fiel wieder ein Oel aus (Oel B). Sowohl Oel A wie Oel B wurden fractionirt destillirt, um eine Trennung vom Anilin zu bewirken.

[1]) Ann. 56, 266.
[2]) Ber. 1710, 97.

Oel A enthielt viel Anilin; nach dem Abdestilliren desselben war der Kolbeninhalt vollständig verharzt und verkohlt.

Oel B enthielt ebenfalls Anilin. Nach dem Verjagen desselben bildete der Rückstand eine harzartige Masse, die beim Erkalten zu einem Harzkuchen erstarrte. Es gelang jedoch nicht, aus demselben ein krystallisirendes Produkt zu gewinnen. Er löste sich in Säuren, aber auch diese Salzlösungen zersetzten sich beim Eindampfen. Versetzte man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so erhielt man einen gelben Niederschlag, der aber nach wenigen Augenblicken reducirt wurde. Behandelte man die alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, so erhielt man einen gelben Niederschlag, der sich als einigermassen beständig erwies. Beim längeren Stehenlassen oder beim Erhitzen auf circa 100° verharzte derselbe allerdings auch.

Chlorbestimmung: Cl = 12,7 %. Berechnet für $(C_9 H_{11} NO)_2 H_g Cl_2$ = Cl = 12,3 %.

Man sieht also, es hat sich aus dem zuerst gebildeten Anilidoglykol $C_9 H_{13} NO_2$ Wasser abgespalten: eine Reaktion, die auch Przybytek beim Erhitzen des Dianilidobutylenglykol bemerkte und die jedenfalls ganz analog der Bildung der Hofmann'schen Base aus Oxäthylanilin (siehe oben) verläuft.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden begonnen, und im Universitäts-Laboratorium zu Rostock vollendet. Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit Herrn Hofrath Professor Dr. Schmitt, sowie Herrn Professor Dr. Jacobsen für das durch Rath und That mir bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.